

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 00 159 A 1**

⑤ Int. Cl.⁶:
C 08 L 61/06
C 08 L 31/02
C 08 L 35/00
C 10 L 1/14

②① Aktenzeichen: 197 00 159.9
②② Anmeldetag: 7. 1. 97
④③ Offenlegungstag: 9. 7. 98

⑦① Anmelder:
Clariant GmbH, 65929 Frankfurt, DE

⑦② Erfinder:
Krull, Matthias, Dr., 46147 Oberhausen, DE; Feustel,
Michael, Dr., 55278 Königernheim, DE; Reimann,
Werner, Dr., 65929 Frankfurt, DE; Tepper, Ulrike,
46147 Oberhausen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Verbesserung der Fließfähigkeit von Mineralölen und Mineralöldestillaten unter Verwendung von Alkylphenol-Aldehydharzen
- ⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung der Fließfähigkeit von paraffinhaltigen Mineralölen und Mineralöldestillaten durch Zusatz von Fließverbesserern auf der Basis von Ethylen-Vinylester-Co- und -Terpolymeren, Alkylphenol-Aldehydharzen sowie gegebenenfalls weiteren Paraffin-Dispergatoren, Mischungen dieser verschiedenen Fließverbesserer sowie Mineralöle und Mineralöldestillate, die diese Fließverbesserer enthalten.

DE 197 00 159 A 1

DE 197 00 159 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung der Fließfähigkeit von paraffinhaltigen Mineralölen und Mineralöldestillaten durch Zusatz von Fließverbesserern auf der Basis von Ethylen-Vinylester-Co- und -Terpolymeren, Alkylphenol-Aldehydharzen sowie gegebenenfalls weiteren Paraffin-Dispergatoren.

Rohöle und durch Destillation von Rohölen gewonnene Mitteldestillate wie Gasöl, Dieselöl oder Heizöl enthalten je nach Herkunft der Rohöle unterschiedliche Mengen an n-Paraffinen, die bei Erniedrigung der Temperatur als plättchenförmige Kristalle auskristallisieren und teilweise unter Einschluß von Öl agglomerieren. Durch diese Kristallisation und Agglomeration kommt es zu einer Verschlechterung der Fließeigenschaften der Öle bzw. Destillate, wodurch bei Gewinnung, Transport, Lagerung und/oder Einsatz der Mineralöle und Mineralöldestillate Störungen auftreten können. Beim Transport von Mineralölen durch Rohrleitungen kann das Kristallisationsphänomen vor allem im Winter zu Ablagerungen an den Rohrwänden, in Einzelfällen, z. B. bei Stillstand einer Pipeline, sogar zu deren völliger Verstopfung führen. Bei der Lagerung und Weiterverarbeitung der Mineralöle kann es ferner im Winter erforderlich sein, die Mineralöle in beheizten Tanks zu lagern. Bei Mineralöldestillaten kommt es als Folge der Kristallisation gegebenenfalls zu Verstopfungen der Filter in Dieselmotoren und Feuerungsanlagen, wodurch eine sichere Dosierung der Brennstoffe verhindert wird und unter Umständen eine völlige Unterbrechung der Kraftstoff- bzw. Heizmittelzufuhr eintritt.

Neben den klassischen Methoden zur Beseitigung der auskristallisierten Paraffine (thermisch, mechanisch oder mit Lösungsmitteln), die sich lediglich auf die Entfernung der bereits gebildeten Ausfällungen beziehen, wurden in den letzten Jahren chemische Additive (sogenannte Fließverbesserer) entwickelt. Diese bewirken durch physikalisches Zusammenwirken mit den ausfallenden Paraffinkristallen, daß deren Form, Größe und Adhäsionseigenschaften modifiziert werden. Die Additive wirken dabei als zusätzliche Kristallkeime und kristallisieren teilweise mit den Paraffinen aus, wodurch eine größere Anzahl kleinerer Paraffinkristalle mit veränderter Kristallform entsteht. Die modifizierten Paraffinkristalle neigen weniger zur Agglomeration, so daß sich die mit diesen Additiven versetzten Öle noch bei Temperaturen pumpen bzw. verarbeiten lassen, die oft mehr als 20° tiefer liegen als bei nichtadditivierten Ölen.

Typische Fließverbesserer für Rohöle und Mitteldestillate sind Co- und Terpolymere des Ethylens mit Carbonsäureestern des Vinylalkohols.

Ein weitere Aufgabe von Fließverbessereradditiven ist die Dispergierung der Paraffinkristalle, d. h. die Verzögerung bzw. Verhinderung der Sedimentation der Paraffinkristalle und damit der Bildung einer paraffinreichen Schicht am Boden von Lagerbehältern.

Es sind verschiedene Paraffin-Dispergatoren sowohl monomerer als auch polymerer Struktur bekannt.

Als monomere Paraffin-Dispergatoren sind beispielsweise aus der EP-A-0 413 279 Umsetzungsprodukte von Alkenylspirobis-lactonen mit Aminen bekannt. In der EP-A-0 061 894 sind ferner öllösliche stickstoffhaltige Verbindungen wie z. B. Umsetzungsprodukte des Phthalsäureanhydrids mit Aminen beschrieben, die in Mischung mit Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren eingesetzt werden. Weiterhin sind aus der EP-A-0 597 278 Umsetzungsprodukte von Aminoalkylencarbonsäuren mit primären oder sekundären Aminen bekannt.

Als polymere Paraffin-Dispergatoren sind beispielsweise die folgenden in der Literatur beschrieben.

Aus der EP-A-0 688 796 sind Copolymere auf der Basis von α,β -ungesättigten Olefinen mit mindestens 3 C-Atomen und α,β -ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden bekannt, wobei die Dicarbonsäureanhydrideinheiten durch polymeranaloge Umsetzung mit Polyetheraminen oder Alkanolaminen in Imid-, Amid- oder Ammonium-Einheiten überführt sind.

Ferner offenbart die EP-A-0 606 055 Terpolymere auf der Basis von α,β -ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden, α,β -ungesättigten Verbindungen und Polyoxyalkylenethern von niederen, ungesättigten Alkoholen, sowie deren Verwendung als Paraffininhibitoren für paraffinhaltige Erdölprodukte.

In EP-A-0 154 177 werden Umsetzungsprodukte von alternierenden Copolymeren auf Basis von Maleinsäureanhydrid und α,β -ungesättigten Verbindungen mit primären Monoalkylaminen und aliphatischen Alkoholen beschrieben. Diese Copolymeren sind besonders als Paraffininhibitoren für paraffinhaltige Erdölprodukte, beispielsweise Rohöle und Destillationsrückstände der Erdölverarbeitung, geeignet.

Aus EP-A-0 436 151 sind Umsetzungsprodukte von Copolymeren auf Basis von Maleinsäureanhydrid und α,β -ungesättigten Verbindungen mit Dialkylaminen bekannt.

EP-A-0 283 293 offenbart Copolymere auf der Basis von aliphatischen Olefinen und Maleinsäureanhydrid, wobei das Copolymer sowohl Ester- als auch Amidgruppen aufweisen muß, von denen jede eine Alkylgruppe mit mindestens 10 Kohlenstoffatomen enthält, sowie Copolymere erhalten durch Umsetzung eines sekundären Amins mit einem Polymer, das Anhydridgruppen enthält, wobei aus den Anhydridgruppen zu gleichen Teilen Amide bzw. Ammoniumsalze entstehen.

Diese Paraffin-Dispergatoren werden in der Regel zusammen mit anderen Fließverbesserern, insbesondere Ethylen-Vinylester-Copolymeren, eingesetzt.

Aus der WO 93/14178 ist es ferner bekannt, daß die Kaltfließeigenschaften von Mineralölen und Mineralöldestillaten erheblich verbessert werden können, indem man als Fließverbesserer bekannte Polyadditionsprodukte (z. B. Ethylen/Vinylester-Copolymere) oder Polykondensationsprodukte in Kombination mit sogenannten Emulsionsspaltern einsetzt.

Diese Emulsionsspalter besitzen die Fähigkeit, eine Öl/Wasser-Emulsion unter Bildung getrennter Öl- und Wasser-Phasen zu brechen. Sie müssen daher sowohl hydrophobe als auch hydrophile Struktureinheiten enthalten, um sich auf der einen Seite ausreichend im Öl der Öl/Wasser-Emulsion zu lösen, um letztere aufzuspalten, und sich auf der anderen Seite nach der Phasentrennung in der wäßrigen Phase anzureichern.

Als Emulsionsspalter mit fließverbessernder/paraffininhibierender Wirkung sind gemäß WO 93/14178 oxalkylierte Alkylphenol-Formaldehydharze geeignet. Hierbei enthält die den hydrophilen Strukturanteil darstellende Oxalkyl-Seitenkette bis zu 50 Oxalkyleinheiten, die jeweils 2-6 C-Atome aufweisen.

Die oben beschriebene paraffindispergierende Wirkung der bekannten Paraffin-Dispergatoren ist nicht immer ausreichend, so daß sich bei Abkühlung der Öle teilweise große Paraffinkristalle bilden, die auf Grund ihrer höheren Dichte im

Laufe der Zeit sedimentieren und somit zur Bildung einer paraffinreichen Schicht am Boden von Lagerbehältern führen. Probleme treten vor allem bei der Additivierung von paraffinreichen engen Destillationschnitten mit Siedebereichen von 20-90 Vol% kleiner 110°C, insbesondere kleiner 100°C auf. Auch bei Destillaten mit einer mehr als 20°C, insbesondere mehr als 25°C großen Temperaturdifferenz zwischen Siedende und der Temperatur, bei der 90 Vol% destilliert sind, läßt sich durch den Zusatz bekannter Additive oftmals keine ausreichende Paraffin-Dispergierung erzielen.

Es bestand daher die Aufgabe, die Fließfähigkeit, und zwar insbesondere die Paraffindispergierung bei Mineralölen bzw. Mineralöldestillaten durch den Zusatz geeigneter Additive zu verbessern.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Verbesserung der Fließfähigkeit von paraffinhaltigen Mineralölen und Mineralöldestillaten, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man das paraffinhaltige Mineralöl bzw. Mineralöldestillat mit

- A) mindestens einem Ethylen/Vinylester-Co- oder -Terpolymieren,
- B) mindestens einem Alkylphenol-Aldehyd-Harz sowie gegebenenfalls
- C) mindestens einem von B verschiedenen Paraffin-Dispergator versetzt.

Die Verwendung der Alkylphenol-Aldehyd-Harze B in Kombination mit den Ethylen/Vinylester-Co-/Terpolymeren A sowie gegebenenfalls den von B verschiedenen Paraffin-Dispergatoren C wirkt sich positiv auf die Paraffindispergierung aus, d. h. die Anreicherung der bei Abkühlung ausfallenden Paraffinkristalle, z. B. auf dem Tankboden oder dem Kraftstofffilter, wird verzögert bzw. verhindert. Infolge der gleichmäßigen Dispergierung der Paraffinkristalle wird eine homogen trübe Phase erhalten. Es kommt ferner zu einer Verbesserung der Kaltfließigenschaften, insbesondere der Filterbarkeit der additivierten paraffinhaltigen Mineralöle und insbesondere Mineralöldestillate unterhalb des Cloud-points.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß man das paraffinhaltige Mineralöl bzw. Mineralöldestillat

- A) mit 10-5000 ppm, bevorzugt 10-2000 ppm, bezogen auf das Mineralöl bzw. Mineralöldestillat, mindestens eines Ethylvinylester-Co- oder -Terpolymeren,
- B) 10-2000 ppm, bevorzugt 10-1000 ppm, bezogen auf das Mineralöl bzw. Mineralöldestillat, mindestens eines Alkylphenol-Aldehyd-Harzes und gegebenenfalls
- C) bis zu 2000 ppm, bevorzugt bis zu 1000 ppm, bezogen auf das Mineralöl bzw. Mineralöldestillat mindestens eines von B verschiedenen Paraffin-Dispergators, versetzt.

Die Additive A, B und gegebenenfalls C können dabei den paraffinhaltigen Mineralölen bzw. Mineralöldestillaten getrennt zugesetzt werden.

Alternativ kann man auch das Additiv A einzeln und die Additive B und C in einer Mischung zugeben. Derartige Mischungen enthalten

- B) 10-90 Gew.-% mindestens eines Alkylphenol-Aldehyd-Harzes und
- C) 90-10 Gew.-% mindestens eines von B verschiedenen Paraffin-Dispergators,

wobei die Summe der Additive B und C immer 100 Gew.-% beträgt.

Es ist ferner möglich, daß man das Mineralöl bzw. Mineralöldestillat mit einer gemeinsamen Mischung der Additive A, B sowie gegebenenfalls C versetzt. Derartige Mischungen enthalten

- A) 5-90, vorzugsweise 10-90 Gew.-% mindestens eines Ethylen/Vinylester-Co- oder -Terpolymers,
- B) 5-90, vorzugsweise 10-90 Gew.-% mindestens eines Alkylphenol-Aldehyd-Harzes sowie gegebenenfalls
- C) 5-90, vorzugsweise 10-90 Gew.-% mindestens eines von B verschiedenen Paraffin-Dispergators,

wobei die Summe der Additive A, B sowie gegebenenfalls C immer 100 Gew.-% betragen muß.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die einzelnen Additive oder aber die entsprechenden Mischungen vor dem Zusatz zu den Mineralölen bzw. Mineralöldestillaten in einem organischen Lösungs- oder Dispersionsmittel gelöst bzw. dispergiert. Im Fall der Mischung der Additive A, B und gegebenenfalls C sowie der Mischung dem Additive B und C enthält die Lösung bzw. Dispersion 5-90, bevorzugt 5-75 Gew.-% der jeweiligen Mischung.

Geeignete Lösungs- oder Dispersionsmittel sind dabei aliphatische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffgemische, z. B. Benzinfraktionen, Kerosin, Decan, Pentadecan, Toluol, Xylol, Ethylbenzol oder kommerzielle Lösungsmittelgemische wie [®]Solvent Naphtha, [®]Shellsol AB, [®]Solvesso 150, [®]Solvesso 200, [®]Solvesso 250, [®]Exxsol, [®]ISOPAR- und Shellsol D-Typen. Gegebenenfalls können auch polare Lösungsvermittler wie 2-Ethylhexanol, Decanol, iso-Decanol oder iso-Tridecanol zugesetzt werden.

Gegenstand der Erfindung sind ferner Mineralöle bzw. Mineralöldestillate, welche

- A) mindestens ein Ethylen/Vinylester-Co- oder -Terpolymer,
- B) mindestens ein Alkylphenol-Aldehyd-Harz und gegebenenfalls
- C) mindestens einen von B verschiedenen Paraffin-Dispergator enthalten.

Bevorzugt sind dabei Mineralöle bzw. Mineralöldestillate, die

- A) 10-5000 ppm, bevorzugt 10-2000 ppm mindestens eines Ethylen/Vinylester-Co- oder -Terpolymeren,
- B) 10-2000 ppm, bevorzugt 10-1000 ppm mindestens eines Alkylphenol-Aldehyd-Harzes und gegebenenfalls

C) bis zu 2000 ppm, bevorzugt bis zu 1000 ppm mindestens eines von B verschiedenen Paraffin-Dispergators enthalten.

Die Mineralöle bzw. Mineralöldestillate können auch noch weitere übliche Zusatzstoffe wie beispielsweise Entwässerungsmittel, Korrosionsinhibitoren, Antioxidantien, Lubricity-Additive, Schlamm-inhibitoren, Cetanzahlverbesserer, Detergenzadditive, Dehazer, Leitfähigkeitsverbesserer oder Farbstoffe enthalten.

Alkylphenol-Aldehyd-Harze B sind prinzipiell bekannt und beispielsweise im Römpp Chemie Lexikon, 9. Auflage, Thieme Verlag 1988-92, Band 4, S. 3351ff. beschrieben.

Die Alkylreste des o- oder p-Alkylphenols können bei den im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Alkylphenol-Aldehyd-Harzen B gleich oder verschieden sein und besitzen 1-20, bevorzugt 4-12 Kohlenstoffatome; bevorzugt handelt es sich um n-, i- und tert. Butyl, n- und i-Pentyl, n- und i-Hexyl, n- und i-Octyl, n- und i-Nonyl, n- und i-Decyl, n- und i-Dodecyl. Der aliphatische Aldehyd im Alkylphenol-Aldehyd-Harz B besitzt 1-4 Kohlenstoffatome und ist bevorzugt Formaldehyd. Das Molekulargewicht der Alkylphenol-Aldehyd-Harze beträgt 400-10000, bevorzugt 400-5000 g/mol. Voraussetzung ist hierbei, daß die Harze öllöslich sind.

Die Herstellung der Alkylphenol-Aldehyd-Harze B erfolgt in bekannter Weise durch basische Katalyse, wobei Kondensationsprodukte vom Resoltyp entstehen, oder durch saure Katalyse, wobei Kondensationsprodukte vom Novolaktyp entstehen.

Die nach beiden Arten gewonnenen Kondensate sind als Additive B im erfindungsgemäßen Verfahren geeignet. Bevorzugt ist die Kondensation in Gegenwart von sauren Katalysatoren.

Zur Herstellung der Alkylphenol-Aldehyd-Harze werden ein bifunktionelles o- oder p-Alkylphenol mit 1 bis 20 C-Atomen, vorzugsweise 4 bis 12 C-Atomen je Alkylgruppe, oder Gemische hiervon und ein aliphatischer Aldehyd mit 1 bis 4 C-Atomen miteinander umgesetzt, wobei pro mol Alkylphenolverbindung etwa 0,5-2 mol, vorzugsweise 0,7-1,3 mol Aldehyd eingesetzt werden.

Geeignete Alkylphenole sind insbesondere C₄-C₁₂-Alkylphenole wie beispielsweise o- oder p-Kresol, n-, sek.- und tert. Butylphenol, n- und i-Pentylphenol, n- und i-Hexylphenol, n- und i-Octylphenol, n- und i-Nonylphenol, n- und i-Decylphenol, n- und i-Dodecylphenol.

Die einzusetzenden Alkylphenole können geringe Mengen, zweckmäßigerweise bis zu etwa 10 Gew.-% Dialkylphenole enthalten.

Besonders geeignete Aldehyde sind Formaldehyd, Acetaldehyd und Butyraldehyd, bevorzugt ist Formaldehyd. Der Formaldehyd kann in Form von Paraformaldehyd oder in Form einer vorzugsweise 20-40 Gew.-%igen wäßrigen Formalinlösung eingesetzt werden. Es können auch entsprechende Mengen an Trioxan verwendet werden.

Die Umsetzung von Alkylphenol und Aldehyd erfolgt üblicherweise in Gegenwart von alkalischen Katalysatoren, beispielsweise Alkalihydroxiden oder Alkylaminen, oder von sauren Katalysatoren, beispielsweise anorganischen oder organischen Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Sulfonsäure, Sulfamid-säuren oder Halogenessigsäuren, und in Gegenwart eines mit Wasser ein Azeotrop bildenden organischen Lösungsmittels, beispielsweise Toluol, Xylol, höherer Aromaten oder Gemischen hiervon. Das Reaktionsgemisch wird auf eine Temperatur von 90 bis 200°C, bevorzugt 100-160°C erhitzt, wobei das entstehende Reaktionswasser während der Umsetzung durch azeotrope Destillation entfernt wird. Lösungsmittel, die unter den Bedingungen der Kondensation keine Protonen abspalten, können nach der Kondensationsreaktion in den Produkten bleiben. Die Harze können direkt oder nach Neutralisation des Katalysators eingesetzt werden, gegebenenfalls nach weiterer Verdünnung der Lösung mit aliphatischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffen oder Kohlenwasserstoffgemischen, z. B. Benzinfraktionen, Kerosin, Decan, Pentadecan, Toluol, Xylol, Ethylbenzol oder Lösungsmitteln wie [®]Solvent Naphtha, [®]Shellsol AB, [®]Solvesso 150, [®]Solvesso 200, [®]Solvesso 250, [®]Exxsol, [®]ISOPAR- und Shellsol D-Typen.

Als Ethylen/Vinylester-Co- bzw. Terpolymere A sind alle bekannten Co- bzw. Terpolymere dieses Typs einsetzbar, die bereits für sich alleine genommen die Kaltfließigenschaften von Mineralölen bzw. Mineralöldestillaten verbessern. Als geeignete Co- bzw. Terpolymere A sind beispielsweise zu nennen:

Ethylen-Vinylacetat-Copolymere mit 10-40 Gew.-% Vinylacetat und 60-90 Gew.-% Ethylen;

Die aus der DE-OS 34 43 475 bekannten Ethylen-Vinylacetat-Hexen-Terpolymere;

Die in der EP-B-0 203 554 beschriebenen Ethylen-Vinylacetat-Diisobutyl-Terpolymere;

Die aus der EP-B-0 254 284 bekannte Mischung aus einem Ethylen-Vinylacetat-Diisobutyl-Terpolymerisat und einem Ethylen/Vinylacetat-Copolymer;

Die in der EP-B-0 405 270 offenbarten Mischungen aus einem Ethylen-Vinylacetat-Copolymer und einem Ethylen-Vinylacetat-N-Vinylpyrrolidon-Terpolymerisat;

Die in der EP-B-0 463 518 beschriebenen Ethylen/Vinylacetat/i-Butylvinylether-Terpolymere;

Die in der EP-B-0 491 225 offenbarten Mischpolymerisate des Ethylens mit Alkylcarbonsäurevinylestern;

Die aus der EP-B-0 493 769 bekannten Ethylen/Vinylacetat/Neononansäurevinylester bzw. Neodecansäurevinylester-Terpolymere, die außer Ethylen 10-35 Gew.-% Vinylacetat und 1-25 Gew.-% der jeweiligen Neoverbindung enthalten;

Die in der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 196 20 118.7-44 beschriebenen Terpolymere aus Ethylen, dem Vinylester einer oder mehrerer aliphatischer C₂-C₂₀-Monocarbonsäuren und 4-Methylpenten-1;

Die in der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 196 20 119.5-44 offenbarten Terpolymere aus Ethylen, dem Vinylester einer oder mehrerer aliphatischer C₂-C₂₀-Monocarbonsäuren und Bicyclo[2.2.1]hept-2-en.

Bevorzugt sind solche Ethylen-Vinylester-Co- oder Terpolymere mit einem Ethylengehalt von 60-90 Gew.-%.

Als von B verschiedene Paraffin-Dispergatoren C sind beispielsweise polare, niedermolekulare oder polymere, öllösliche Verbindungen geeignet, die

eine oder mehrere mit mindestens einer C₈-C₂₆-Alkylkette substituierte Ester-, Amid- und/oder Imidgruppen

enthalten

- und/oder eine oder mehrere Ammoniumgruppen tragen, die sich von Aminen mit einer oder zwei C_8-C_{26} -Alkylgruppen ableiten.

Bevorzugt sind von den obengenannten Paraffin-Dispergatoren die polaren stickstoffhaltigen Verbindungen.

Als monomere polare stickstoffhaltige Verbindungen C können beispielsweise die folgenden Substanzen eingesetzt werden.

In der EP-A-0 413 279 werden geeignete Umsetzungsprodukte von Alkenylspirobis-lactonen mit Aminen beschrieben.

Auch die in der EP-A-0 061 894 offenbarten öllöslichen Umsetzungsprodukte des Phthalsäureanhydrids mit Aminen können in Mischung mit Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren verwendet werden.

Ferner sind die aus der EP-A-0 597 278 bekannten Umsetzungsprodukte von Aminoalkylencarbonsäuren mit primären oder sekundären Aminen als monomere stickstoffhaltige Verbindungen C geeignet.

Als polymere polare stickstoffhaltige Verbindungen C werden bevorzugt Copolymere oder Terpolymere auf der Basis von α,β -ungesättigten Verbindungen und Maleinsäure eingesetzt. Geeignet sind beispielsweise:

Die in der EP-A-0 606 055 beschriebenen Terpolymere auf der Basis von α,β -ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden, α,β -ungesättigten Verbindungen und Polyoxyalkylenethern von niederen, ungesättigten Alkoholen;

Die aus der EP-A-0 154 177 bekannten Umsetzungsprodukte von alternierenden Copolymeren auf der Basis von α,β -ungesättigten Verbindungen und Maleinsäureanhydrid mit primären Monoalkylaminen und aliphatischen Alkoholen;

Die in der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 196 45 603.7 beschriebenen statistischen Co- und Terpolymere auf der Basis von Ethylen, α,β -ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden sowie gegebenenfalls weiteren α,β -ungesättigten Verbindungen, wobei die Dicarbonsäureanhydrideinheiten zu einem hohen Anteil als Imideinheiten vorliegen und in geringerem Anteil als Amid/Ammoniumsalzeinheiten;

Die aus der EP-A-0 688 796 bekannten Copolymere auf der Basis von α,β -ungesättigten Olefinen mit mindestens 3 C-Atomen und α,β -ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden, wobei die Dicarbonsäureanhydrideinheiten durch polymeranaloge Umsetzung mit Polyetheraminen oder Alkanolaminen in Imid-, Amid- und Ammonium-Einheiten überführt wurden;

Die aus der EP-A-0 436 151 bekannten Umsetzungsprodukte von Copolymeren auf der Basis von Maleinsäureanhydrid und α,β -ungesättigten Verbindungen wie Styrol mit Dialkylaminen;

Die in der EP-A-0 283 293 offenbarten Copolymere auf der Basis von aliphatischen Olefinen und Maleinsäureanhydrid, wobei das Copolymere sowohl Ester- als auch Amidgruppen aufweist, von denen jede eine Alkylgruppe mindestens 10 Kohlenstoffatome enthält.

Für alle drei Additive A, B und C gilt gleichermaßen: Als Additiv A können auch Mischungen verschiedener Ethylenvinylester-Co- bzw. -Terpolymere eingesetzt werden, welche eine unterschiedliche qualitative und/oder quantitative Zusammensetzung und/oder unterschiedliche (bei 140°C gemessene) Viskositäten aufweisen. Als Additiv B sind ebenfalls Mischungen von Alkylphenol-Aldehyd-Harzen verwendbar, die verschiedene Alkylphenole und/oder Aldehyde als Komponenten enthalten. Genauso können auch Mischungen mehrerer von B verschiedener Paraffin-Dispergatoren C eingesetzt werden. Auf diesem Weg lassen sich die Fließverbesserer ganz individuellen Anforderungen anpassen.

Mit den Additiven A, B und gegebenenfalls C können im erfindungsgemäßen Verfahren Öle tierischen, pflanzlichen oder mineralischen Ursprungs versetzt werden.

Paraffinhaltige Mineralöle und Mineralöldestillate im Sinne der Erfindung sind beispielsweise Rohöle, Destillationsrückstände der Erdölverarbeitung oder andere paraffinhaltige Öle. (vergleiche z. B. Compositions and Properties of Petroleum, F. Enke Publishers, Stuttgart 1981, Seite 1-37). Paraffinhaltige Mineralölprodukte, insbesondere Mitteldestillate wie beispielsweise Jet fuel, Diesel, Heizöl EL und schweres Heizöl sind durch einen Siedebereich von 120-500°C, bevorzugt 150-400°C charakterisiert. Bei den Paraffinen handelt es sich um geradkettige oder verzweigte Alkane mit etwa 10-50 Kohlenstoffatomen.

Beispiele

Paraffindispargierung in Mitteldestillaten

Als Additive A, B und C wurden in den Beispielen 1-51 folgende Substanzen eingesetzt:

A) Ethylen-Vinylacetat-Terpolymere

A1) Ethylen-Vinylacetat-Versäuresäurevinylester-Terpolymer mit ca. 31 Gew.-% Vinylacetat und einer bei 140°C gemessenen Schmelzviskosität von 110 mPas, 50%ig in Kerosin.

A2) Ethylen-Vinylacetat-Versäuresäurevinylester-Terpolymer mit ca. 31 Gew.-% Vinylacetat und einer bei 140°C gemessenen Schmelzviskosität von 280 mPas, 50%ig in Kerosin.

A3) Ethylen-Vinylacetat-Versäuresäurevinylester-Terpolymer mit ca. 31.5 Gew.-% Vinylacetat und einer bei 140°C gemessenen Schmelzviskosität von 170 mPas, 55%ig in Kerosin.

B) Alkylphenol-Aldehyd-Harze

B1) Nonylphenol-Formaldehyd-Harz

Zur Herstellung dieses Formaldehyd-Harzes wurde p-Nonylphenol in Gegenwart katalytischer Mengen Alkylbenzolsulfonsäure mit einer äquimolaren Menge einer 35 Gew.-%igen Formalinlösung zur Reaktion gebracht, das Reaktionsgemisch durch Auskochen mit einer Mischung höher siedender aromatischer Kohlenwasserstoffe (Siedebereich 185-215°C) vom Wasser befreit und mit Kaliumhydroxid neutralisiert. Das rotbraune Harz wurde in ϕ -Solvent Naphtha auf einen Feststoffgehalt von 50% verdünnt. Das gelochromatographisch bestimmte Molekulargewicht (Eichung gegen Polystyrol-Standards) liegt bei 2000 g/mol.

B2) Nonyl-Butylphenol-Formaldehyd-Harz

Analog zu Beispiel B1 wurden äquimolare Mengen Nonylphenol und Butylphenol unter saurer Katalyse mit Formaldehyd kondensiert.

Das Molekulargewicht des rotbraunen Harzes liegt bei 1800 g/mol.

B3) Mit 5,5 mol Ethylenoxid unter saurer Katalyse umgesetztes Nonylphenol-Formaldehydharz gemäß Beispiel B1, 50%ig in Solvent Naphtha.

C) Von B verschiedene Paraffin-Dispergatoren C

C1) Umsetzungsprodukt eines Terpolymers aus einem $C_{14/16}$ - α -Olefin, Maleinsäureanhydrid und Allylpolyglykol mit 2 Äquivalenten Ditalgättamin, 50%ig in Solvent Naphtha (hergestellt gemäß EP-A-0606055)

C2) Umsetzungsprodukt eines Dodecenyli-Spirobis lactons mit einer Mischung aus primärem und sekundärem Talgättamin, 60%ig in Solvent Naphtha (hergestellt gemäß Beispiel 1 aus EP-A-0413279).

Der Zusatz dieser Additive A, B und C erfolgte zu repräsentativen Winterdieselmotoren aus deutschen Raffinerien, die in Tabelle 1 charakterisiert sind. Die Siedeanalysen wurden gemäß ASTM D-86 durchgeführt.

Tabelle 1

Charakterisierung der Testöle

Testöl	1	2	3	4	5	6	7
Siedebeginn °C	175	172	174	159	159	176	170
20 % Siedepunkt °C	223	217	212	230	222	254	247
30 % Siedepunkt °C	236	228	224	239	231	261	257
50 % Siedepunkt °C	261	253	252	276	273	282	281
90 % Siedepunkt °C	326	322	342	328	329	327	328
Siedeende °C	354	348	370	357	359	355	356
Cloud Point °C	-8,5	-9,9	-5,6	-6,0	-5,7	-6,7	-6,5
CFPP °C	-12	-12	-10	-9	-9	-10	-10

Das Kaltfließverhalten wurde wie folgt bestimmt:

Die obengenannten Testöle wurden bei Raumtemperatur mit den in Tabelle 2 angegebenen Mengen der auf 60°C temperierten Additive versetzt, 15 Minuten unter gelegentlichem Schütteln auf 40°C erwärmt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Von dem so additvierten Mitteldestillat wurde gemäß EN 116 der CFPP-Wert (Cold Filter Plugging Point) bestimmt.

Die Paraffindispersierung in Mitteldestillaten wurde wie folgt im Kurzsedimenttest nachgewiesen:

150 ml der wie zuvor beschrieben additvierten Mitteldestillate wurden in 200 ml-Meßzylindern in einem Kälteschrank mit -2°C/Stunde auf -13°C abgekühlt und 16 Stunden bei dieser Temperatur gelagert. Anschließend wurden visuell Volumen und Aussehen sowohl der sedimentierten Paraffinphase wie auch der darüber stehenden Ölphase bestimmt und beurteilt. Eine geringe Sedimentmenge und eine trübe Ölphase zeigen eine gute Paraffindispersierung.

Zusätzlich wurden die unteren 20 Vol-% isoliert und der Cloud Point gemäß ISO 3015 bestimmt. Eine nur geringe Abweichung des Cloud Points der unteren Phase (CP_{KS}) vom Blindwert des Öls zeigt eine gute Paraffindispersierung.

Tabelle 2: Wirksamkeit als Paraffindispersgator in Testöl 1

Bsp.	Konz.		Konz.		Konz.		CFPP [°C]	Sediment Vol.-Z	Olphase		CPKS [°C]	Δ CP [°C]
	A	[ppm]	B	[ppm]	C	[ppm]			Vol.-Z	Aussehen		
1	A1	400					-24	51	49	klar	-5,1	1,6
2	A1	400	B1	150			-23	0	100	trüb	-8,3	0,2
3	A1	400	B1	50	C1	100	-29	0	100	trüb	-8,3	0,2
4	A1	400			C1	150	-28	28	72	trüb	-0,6	7,9
5	A1	400	B2	75	C2	75	-25	47	53	wolkig	-6,3	2,2
6	A1	400	B2	50	C2	100	-27	0	100	trüb	-8,3	0,2
7 (Vgl.)	A1	400	B3	150			-24	53	47	klar	-5,0	3,5
8 (Vgl.)	A1	400	B3	75	C1	75	-27	37	63	klar	-1,9	6,6

Tabelle 3: Wirksamkeit als Paraffindispersgator in Testöl 2

Bsp.	Konz.		Konz.		Konz.		CFPP [°C]	Sediment Vol.-Z	Olphase		CPKS [°C]	Δ CP [°C]
	A	[ppm]	B	[ppm]	C	[ppm]			Vol.-Z	Aussehen		
9	A1	400					-22	40	60	klar	-6,2	3,7
10	A1	600					-23	40	60	klar	-6,0	3,9
11	A1	400	B1	200			-30	0	100	trüb	-7,3	2,6
12	A1	400	B1	67	C1	133	-32	0	100	trüb	-10,0	-0,1
13	A1	400			C1	150	-27	14	86	trüb	-6,0	3,9

nes Alkylphenol-Formaldehyd-Harzes und gegebenenfalls
C) bis zu 2000 ppm, bevorzugt bis zu 1000 ppm, bezogen auf das Mineralöl bzw. Mineralöldestillat, minde-
stens eines von B verschiedenen Paraffin-Dispergators, enthalten.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65